

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015454968

WPI Acc No: 2003-517110/ **200349**

XRAM Acc No: C03-139517

XRPX Acc No: N03-409979

**Inkjet recording medium for use with inkjet printer, has protective layer containing hydrophilic binder, colloidal silica particles of predetermined average primary size**

Patent Assignee: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (MITY )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2003094800	A	20030403	JP 2001296294	A	20010927	200349 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2001296294 A 20010927

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2003094800	A		11	B41M-005/00	

Abstract (Basic): **JP 2003094800 A**

NOVELTY - A protective layer contains hydrophilic binder, colloidal silica particles with average primary size in the range of 30-60nm and 60-100nm, respectively.

USE - For use with inkjet printer.

ADVANTAGE - Improves glossiness, ink adsorbability, conveyability of the recording medium and flaw resistance of the recording medium can be improved.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-94800

(P2003-94800A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-296294(P2001-296294)

(22)出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 中谷 華枝

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 宮地 宜昌

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

Fターム(参考) 20056 FC06

2H086 BA12 BA15 BA19 BA21 BA33  
BA35 BA46

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録材料

(57)【要約】

【課題】白紙光沢性が良好で、インク吸収性、ギロチン  
断裁端傷性、および耐傷性の良好なインクジェット用記  
録材料を提供する。

【解決手段】支持体に無機微粒子と親水性バインダーを  
含有する少なくとも1層のインク受容層、およびコロイ  
ダルシリカを含有する保護層を設けたインクジェット用  
記録材料において、該保護層のコロイダルシリカとし  
て、平均一次粒径が30nm以上、60nm未満のコロ  
イダルシリカ(A)、および平均一次粒径が60~10  
0nmのコロイダルシリカ(B)を混合使用することを  
特徴とするインクジェット用記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも 1 層のインク受容層、およびコロイダルシリカを含有する保護層を設けたインクジェット用記録材料において、該保護層が有機バインダーを含有し、平均一次粒径が 30 nm 以上、60 nm 未満のコロイダルシリカ (A)、および平均一次粒径が 60 ~ 100 nm のコロイダルシリカ (B) を混合使用することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項 2】 前記保護層のコロイダルシリカ A および B の固形分質量比率が、A : B = 95 : 5 ~ 50 : 50 であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項 3】 前記保護層の固形分塗布量が 0.3 ~ 5 g/m<sup>2</sup> である請求項 1 または 2 に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項 4】 前記インク受容層の無機微粒子が平均一次粒径が 5 ~ 50 nm の気相法シリカ、アルミナ、およびアルミナ水和物の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項 5】 支持体が基紙の少なくとも片面が樹脂で被覆された樹脂被覆紙である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のインクジェット用記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、支持体にインク受容層を有するインクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、高光沢でインク吸収性が良好であり、耐傷性に優れたインクジェット用記録材料に関するものである。特にギロチン等で断裁するときや積載して輸送するときにインク受容層に傷や光沢ムラが発生しにくいインクジェット用記録材料である。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク受容層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】 例えば、特開昭 55-51583 号、同 56-157 号、同 57-107879 号、同 57-107880 号、同 59-230787 号、同 62-160277 号、同 62-184879 号、同 62-183382 号、及び同 64-11877 号公報等の開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0004】 また、特公平 3-56552 号、特開平 2-188287 号、同平 10-81064 号、同平 10-119423 号、同平 10-175365 号、同 10-203006 号、同 10-217601 号、同平 11

-20300 号、同平 11-20306 号、同平 11-34481 号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いた記録材料が開示されている。気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が 100 nm 以下の超微粒子であり、高い光沢と高いインク吸収性が得られるという特徴がある。しかし、超微粒子であるが故に、インク受容層表面に傷が発生しやすい問題がある。

【0005】 一方、インクジェット用記録材料の支持体としては、従来、紙が一般的に用いられており、紙自体にインク吸収層としての役割を持たせていた。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、紙支持体を用いた記録シートは、光沢、質感、耐水性、印字後のコックリング（皺あるいは波打ち）等の問題があり、耐水性加工された紙支持体、例えば、紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂ラミネート紙（ポリオレフィン樹脂被覆紙）、プラスチックフィルム等が用いられるようになってきた。しかしながら、これらの耐水性支持体は、紙支持体と違ってインク受容層を設けた表面の平滑性が高く、裏面と重ねた場合に擦れによるインク受容面に傷が発生しやすく、プリンター時に重送が発生しやすかった。特に支持体自身がインク吸収性が無いためインク受容層が厚くなっており、光沢も高いので傷の発生しやすく、目立ちやすい問題があった。

【0006】 また、より高いインク吸収性を得るためには、無機微粒子に対するバインダー量の含有比率を小さくすることが必要であるが、この比率を小さくすることによって、益々傷が発生しやすくなった。特に、記録材料をギロチン等で断裁する場合や積載して輸送する場合に、光沢の高いインク受容層面に傷や、光沢ムラが発生しやすかった。

【0007】 特開平 9-183267 号、特開平 10-166715 号、特開 2000-37944 号、同 2000-108505 号、同 2000-280609 号公報等にはインク受容層上層にコロイダルシリカ層を設けて光沢性とインク吸収性を改良する提案がなされている。しかしながら、記載されているような上層を設けることによりインク吸収性が低下する問題が有った。特開平 10-71762 号公報には、最上層の光沢層に球状と非球状のシリカを含有させることで光沢性と搬送性を改良する提案がなされているが、非球状シリカの添加による光沢性の低下は避けられなかった。また、特開 2000-33769 号公報には印字濃度とインク吸収性向上目的で表面処理層に一次粒子径が 5 ~ 30 nm と 35 ~ 70 nm のコロイダルシリカゲルを特定比混合使用する提案がなされているが、微粒のコロイダルシリカ使用によるインク吸収性の低下は避けられない問題であった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的

は、支持体の片面にインク受容層を有するインクジェット用記録材料であり、高光沢でインク吸収性、および耐傷性が良好なインクジェット用記録材料を提供することにある。特に重ねて輸送する時やギロチン等での断裁時にも傷や光沢ムラが発生しないインクジェット用記録材料を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために種々検討した結果、保護層に特定のコロイダルシリカを混合使用することで解決されることを見出した。即ち、本発明の上記目的は、支持体に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも1層のインク受容層、およびコロイダルシリカを含有する保護層を設けたインクジェット用記録材料において、該保護層が有機バインダーを含有し、平均一次粒径が30nm以上、60nm未満のコロイダルシリカ(A)、および平均一次粒径が60~100nmのコロイダルシリカ

(B)を混合使用することを特徴とするインクジェット用記録材料により達成された。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される支持体としては、紙、合成紙、不織布、織布、フィルム等が使用され、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙と樹脂フィルムを貼り合わせたもの、紙の少なくとも片面にポリオレフィン樹脂等の疎水性樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。支持体の厚みは50~300 $\mu$ m、好ましくは80~260 $\mu$ mのものが用いられる。

【0011】本発明に好ましく用いられるポリオレフィン樹脂被覆紙支持体(以降、樹脂被覆紙と称す)について詳細に説明する。本発明に用いられる樹脂被覆紙は、その含水率は特に限定しないが、カール性より好ましくは5.0~9.0%の範囲であり、より好ましくは6.0~9.0%の範囲である。樹脂被覆紙の含水率は、任意の水分測定法を用いて測定することができる。例えば、赤外線水分計、絶乾重量法、誘電率法、カールフィッシャー法等を用いることができる。

【0012】樹脂被覆紙を構成する基紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。基紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この基紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0013】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光

増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0014】また、基紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30~250g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0015】基紙を被覆するポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数(メルトインデックス)のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0016】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせる加えるのが好ましい。

【0017】樹脂被覆紙の主な製造方法としては、走行する基紙上にポリオレフィン樹脂を加熱溶解した状態で流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その少なくとも片面が樹脂により被覆される。また、樹脂を基紙に被覆する前に、基紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。インク吸収性からは基紙のインク受容層を設ける面(基紙の表面)に樹脂を被覆しないほうが好ましく、反対面(基紙の裏面)にはカール防止の点からは樹脂層を設けたほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、裏面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に片面5~50 $\mu$ mの厚みに片面または表裏両面に樹脂コーティングされる。片面だけを樹脂被覆する場合には、得られるインクジェット記録材料のカール性からは樹脂被覆層の厚みは5~25 $\mu$ m程度が好ましい。

【0018】本発明の樹脂被覆紙の表のインク受容層が塗設される面(以後樹脂被覆紙の表面と称す)は、基紙面のままでもよいが、光沢、平滑性からはポリオレフィン樹脂を押出機で加熱溶解し、基紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押出し、圧着、冷却して製造される。この際、クーリングロールはポリオレフィン樹脂コーティング層の表面形状の形成に使用され、樹脂層の表



面はクーリングロール表面の形状により鏡面、微粗面、またはパターン化された絹目状やマット状等に型付け加工することができるが、ひび割れ、耐傷性や搬送性からはJIS-B-0601で規定されるカットオフ値が0.8mmでの中心線平均粗さ(Ra)は0.8~5μmが好ましい。

【0019】本発明の樹脂被覆紙の裏のインク受容層の塗設される面(以後樹脂被覆紙の裏面と称する)は、表面を樹脂被覆する場合には基紙面のままでも良いが、カー性や印字画像の向上からは主としてポリオレフィン樹脂を押出機で加熱溶解し、基紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押出し、圧着、冷却して製造される。この際プリンターでの搬送性、印字画像からはクーリングロールはJIS-B-0601に規定されるRaが0.8~5μmになるようにクーリングロール表面の形状により微粗面、またはパターン化された、例えば絹目状やマット状等に型付け加工することが好ましい。

【0020】基紙の裏面や表面に樹脂被覆層を設ける方法は、加熱溶解樹脂を押し出して塗設する以外に電子線硬化樹脂を塗設後、電子線を照射する方法や、ポリオレフィン樹脂エマルジョンの塗液を塗設後乾燥し、表面平滑化処理を施す方法等がある。いずれも凹凸を有する熱ロール等での型付けを行うことで本発明に適応可能な樹脂被覆紙が得られる。

【0021】本発明に用いられる樹脂被覆紙の表面には下引き層を設けても良い。この下引き層は、インク受容層が塗設される前に、予め耐水性支持体の表面に塗布乾燥されたものである。この下引き層は、皮膜形成可能な水溶性ポリマーやポリマーラテックス等を主体に含有する。好ましくは、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース等の水溶性ポリマーであり、特に好ましくはゼラチンである。これらの水溶性ポリマーの付着量は、10~500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、20~300mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。更に、下引き層には、他に界面活性剤や硬膜剤を含有するのが好ましい。また、樹脂被覆紙に下引き層を塗布する前には、コロナ放電することが好ましい。

【0022】本発明のインク受容層に用いられる無機微粒子としては、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン等が使用される。好ましくは、平均一次粒径が100nm以下の無機微粒子であり、より好ましくは、平均一次粒径が5~50nmの気相法シリカ、アルミナ、及びアルミナ水和物の少なくとも1種が使用される。

【0023】本発明において、インク受容層に用いられる無機微粒子の量は、10~45g/m<sup>2</sup>が好ましく、13~40g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。含有量が上記範囲より多くなるとひび割れが生じやすくなり、また少なくなるとインク吸収性が低くなる。

【0024】本発明に用いられる合成シリカには、湿式

法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数μmから10μm位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0025】本発明に好ましく用いられる気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本アエロジル(株)からアエロジル、トクヤマ(株)からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0026】本発明の気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、5~50nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、5~20nmでかつBET法による比表面積が90~400m<sup>2</sup>/gのものをを用いるのが好ましい。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0027】気相法シリカを用いるとインク吸収性が良好で光沢性が高い記録材料が得られる反面、シリカ表面のシラノール基が少ない為か二次粒子の凝集性が弱く、傷がつきやすい欠点を有している。この欠点により表裏面こすれによる傷の発生等が問題となるが本発明により改良される。

【0028】本発明のアルミナとしては酸化アルミニウムのγ型結晶であるγ-アルミナが好ましく、中でもδグループ結晶が好ましい。γ-アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で300nm以下程度まで粉碎したものが好ましく、より好ましくは50nm以下のものが使用出来る。

【0029】本発明で好ましく使用されるアルミナ水和

物は、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n=1 \sim 3$ ) の構成式で表される。 $n$  が 1 の場合がペーナイト構造のアルミナ水和物を表し、 $n$  が 1 より大きく 3 未満の場合が擬ペーナイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【0030】本発明に用いられるアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、5～50 nm が好ましく、より高い光沢を得るためには、5～20 nm でかつ平均アスペクト比（平均厚さに対する平均粒径の比）が 2 以上の平板状の粒子を用いるのが好ましい。

【0031】本発明のインク受容層は目的別に 2 層以上としてもよく、最上層は光沢性の向上を目的とし、下層にはインク吸収性の向上を目的とする。特に耐水性支持体から最も離れた最上層が平均一次粒径 5～50 nm のアルミナまたはアルミナ水和物を含有し、他の層が平均一次粒径 5～50 nm の気相法シリカを含有することで、光沢性とインク吸収性に優れたインクジェット記録材料が得られる。最上層のインク受容層に用いられるアルミナまたはアルミナ水和物の量は、1～15 g/m<sup>2</sup> が好ましく、1～10 g/m<sup>2</sup> の範囲がより好ましい。含有量が上記範囲より多くなるとひび割れが発生しやすくなり、また少なくなると光沢性が低くなる傾向である。

【0032】本発明では、支持体の裏面にインク受容性や、鉛筆筆記性、搬送性等を賦与するために無機粒子や有機粒子、バインダーを含有する裏塗り層を設けても良い。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、クレー、カオリン、タルク等が挙げられる。有機粒子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル等やこれらの共重合体、尿素樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【0033】インクジェット用記録材料の表の保護層と裏間の静摩擦係数は 0.7 以下がプリンターでの搬送性からは好ましい。静摩擦係数は、ASTM D-1984-63 準拠の摩擦係数測定装置（テスター産業社製、AB-401）により 23℃、55% RH の条件で測定される。

【0034】本発明のインクジェット用記録材料はインク受容層上に平均一次粒径が 30 nm 以上、60 nm 未満のコロイダルシリカ A、および 60～100 nm のコロイダルシリカ B を混合した保護層を設けたものである。本発明ではインク受容層はインクの染料等の色剤を保持する機能を有するのに対し、保護層は主として耐傷性を向上する機能を有するものである。特に、耐水性支持体上に上記の微細な無機微粒子含有のインク受容層を設けた場合でも、上に本発明の保護層を設けたインクジ

ェット用記録材料は、重ねて輸送する場合や積載してギロチンで断裁する場合のように裏面と表の保護層面とが擦れる場合や加圧された場合でも保護層面に傷や光沢ムラが発生しにくくなる。特にハガキ用途で裏面の宛名面に枠線等を印刷する場合にも表面に傷が発生しにくくなる。インク受容層に平均一次粒径が 100 nm 以下の無機微粒子を用い、保護層に平均一次粒径が 30 nm 未満のコロイダルシリカを使用するとインク吸収性が極端に低下するが、インク受容層の空隙に保護層のコロイダルシリカ粒子が陥没するためと推測される。本発明の 30 nm 以上の 2 種の平均一次粒径のコロイダルシリカを保護層に使用することでインク受容層の空隙への陥没が起きにくくなり、一次粒径 60～100 nm のコロイダルシリカが表面に突出しているので耐傷性が改良されると推測される。

【0035】本発明の保護層で使用するコロイダルシリカは、ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾルを加熱熟成して得られる二酸化珪素をコロイド状に水中に分散させたものであり、平均一次粒径が 30 nm 以上、60 nm 未満のコロイダルシリカ A、および 60～100 nm のコロイダルシリカ B を混合使用する。コロイダルシリカ A としては、日産化学工業社から ST-20L、ST-OL、ST-XL 等が、コロイダルシリカ B としては、ST-YL、ST-ZL、ST-OZL 等が、市販されている。コロイダルシリカ A および B の固形分質量比率は一般的には A:B=98:2～5:95 であるが、好ましくは A:B=95:5～50:50 である。コロイダルシリカ A の比率が多いほうがインク吸収性は低下傾向であるが光沢性は良化するので比率と塗布量を調節することで光沢性とインク吸収性が良好となる。

【0036】本発明の保護層のコロイダルシリカに対する有機バインダーの固形分質量比は 0.005～3 が一般的であり、好ましくは 0.01～2 である。小さいと耐傷性の改良効果が少なく、大きいとインク吸収性が低下する。本発明の保護層の固形分塗布量は 0.1～7 g/m<sup>2</sup> が一般的であり、好ましくは、0.3～5 g/m<sup>2</sup> の範囲である。少ないと耐傷性改良効果が少なく、多いとインク吸収性が低下する。

【0037】保護層の有機バインダーとしては、各種の親水性バインダーやバインダーラテックス等が使用出来る。好ましくはインク受容層で使用されるような、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の親水性バインダーである。ポリマーラテックスとしては、例えば、アクリル系ラテックスとしては、アルキル基、アリール基、アラールキル基、ヒドロキシアルキル基等のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル類、アクリルニトリル、アクリルアミド、アクリル酸及びメタクリル酸等の単独重合体または共重合体、あるいは上記モノマーと、スチレンスルホ



ン酸やビニルスルホン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、酢酸ビニル、スチレン、ジビニルベンゼン等との共重合体が挙げられる。オレフィン系ラテックスとしては、ビニルモノマーとジオレフィン類のコポリマーからなるポリマーが好ましく、ビニルモノマーとしてはスチレン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等が好ましく用いられ、ジオレフィン類としてはブタジエン、イソブレン、クロ

【0038】本発明の保護層には、インク受容層で使用可能な各種硬膜剤を使用することで塗布、乾燥時に発生する表面欠陥の防止や耐傷性を向上することが可能となるので好ましい。特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。硬膜剤の添加量は保護層を構成する有機バインダーに対して、0.1～40質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%である。本発明の保護層には紫外線吸収剤、ヒンダードアミン類、ヒンダードフェノール類等の公知の耐光性改良剤を添加することにより耐光性が改良されるが、インク吸収性からは保護層の全固形分の10質量%程度以下が好ましい。その他、塗布性向上のための界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、着色剤等も添加可能である。

【0039】本発明のインク受容層には、皮膜としての特性を維持するためと、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、澱粉、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸エステル系等やそれらの誘導体が使用されるが、特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0040】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度500～5000のポリビ

【0041】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0042】本発明のインク受容層には親水性バインダーを無機微粒子に対して5～35質量%、好ましくは10～30質量%含有させる。少なすぎるとインク受容層の強度が低下し、多すぎるとインク吸収性が低下する。

【0043】本発明において好ましくは、インク受容層に水溶性の金属化合物を含有することによって、ひび割れを防止することができる。従って、インク吸収性を向上させるために親水性バインダー量の更なる低減及び無機微粒子付着量の更なる増量が可能となる。

【0044】水溶性の金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩として、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

【0045】本発明において好ましくは、インク受容層に耐水性を向上させるためにカチオンポリマーを含有させるのが好ましい。カチオンポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

【0046】これらのカチオンポリマーの使用量は、インク受容層の無機微粒子に対して、0.5～10重量

%、好ましくは1～7重量%である。

【0047】本発明において好ましくは、インク受容層に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0048】本発明において、インク受容層には、親水性バインダーとともに硬膜剤を含有するのが好ましい。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲン含有化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸あるいはほう酸塩、ほう砂が好ましい。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する親水性バインダーに対して、0.1～40重量%が好ましく、より好ましくは0.5～30重量%である。

【0049】本発明において、インク受容層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

#### <下引き層>

石灰処理ゼラチン

スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩

クロム明ばん

【0055】得られた支持体の下引き層を設けた面に下記組成のインク受容層塗布液、および保護層塗布液をイ

\*【0050】本発明において、インク受容層、および保護層の塗布方法は、特に限定されないが、インク受容層と保護層を同時塗布する場合は、スライドビードコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等の塗布装置が使用出来、連続塗布の場合は、上記の塗布装置の組み合わせや、エアナイフコーター、ロッドコーター、ブレードコーター等と上記の塗布装置により連続で塗布することができる。本発明で同時塗布とは各層をほぼ同時に塗布することであり、連続塗布とは下層塗布後乾燥工程無しで短時間後（通常十秒程度以内）に連続で上層を塗布することである。保護層の均一性からはインク受容層と保護層を同時塗布するほうが好ましい。

#### 【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

#### 【0052】実施例1

<ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製>広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）と広葉樹晒サルファイトパルプ（LBSP）の1：1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5質量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0質量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0質量%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5質量%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m<sup>2</sup>になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の基紙とした。抄造した基紙に、密度0.918g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン100質量%の樹脂に対して、10質量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320℃で熔融し、200m/分で厚さ35μmになるように押出被覆し、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度0.962g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン樹脂70質量部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30質量部のブレンド樹脂組成物を同様に320℃で熔融し、厚さ30μmになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【0053】上記ポリオレフィン樹脂被覆紙の表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが50mg/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して支持体を作成した。尚、部とは、質量部を表す。

#### 【0054】

100部

2部

10部

ンク受容層の気相法シリカの塗布量は固形分で25g/m<sup>2</sup>、保護層の塗布量は固形分で3g/m<sup>2</sup>となるようにス



ライドビードコーターで同時に塗布、15℃で30秒間、40℃で2分間乾燥した。

\*【0056】

\*

<インク受容層塗布液>

気相法シリカ

100部

(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー

4部

(第一工業製薬(株)製、シャロ-MDC902P、分子量9000)

ほう酸

3部

ポリビニルアルコール

22部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

界面活性剤

0.3部

【0057】

<保護層塗布液>

コロイダルシリカ

60部

(日産化学社製、スノーテックスOL-40、平均一次粒径45nm)

コロイダルシリカ

40部

(日産化学社製、スノーテックスOZL、平均一次粒径80nm)

ポリビニルアルコール

5部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

ほう酸

2部

界面活性剤

0.3部

【0058】上記のようにして作製された記録材料を23℃、55%RHの環境で一昼夜放置後、白紙部光沢性、インク吸収性、インク受容層の耐傷性、ギロチン断裁傷性を下記の方法で評価した。その結果を表1に示す。

【0059】<白紙部光沢性>記録材料のインク受容層の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

○：カラー写真並の高い光沢感が有る。

△：アート、コート紙並の光沢感が有る。

×：上質紙並の沈んだ光沢感が有る。

【0060】<インク吸収性>インクジェット用記録材料の保護層面に23℃、55%RHの条件でセイコーエプソン社製インクジェットプリンターMJ-5100Cで黒ベタ印字を行ってインク吸収性を評価した。

○：5秒未満で印字部の光沢が無くなった。

△：5秒以上10秒未満で光沢が無くなった。実使用可能。

×：光沢が無くなるまでに15秒以上かかった。実用不可。

【0061】<インク受容層の耐傷性>印字していないインクジェット用記録材料を表面を上にも2枚重ね、その上に100gの分銅を置いた状態で下の記録材料を抜き出した後、インク受容層面の傷を目視で観察した。

<インク受容層塗布液>

アルミナ

100部

(γ-アルミナ、平均一次粒径15nm)

硝酸

1部

ほう酸

0.5部

○：表のインク受容層面に傷付きが認められなかった。

△：表のインク受容層面にやや傷付きが認められた。

×：表のインク受容層面の傷付きが著しい。

【0062】<ギロチン断裁端傷の評価>刃先角が25°のギロチン刃を使用して各インクジェット用記録材料500枚を積載した枚葉束をA4サイズ4束に断裁し、上層10枚の記録材料のインク受容層表面の断裁端傷、光沢むらの評価を以下の基準で行い、最も悪い評価を結果とした。

○：断裁傷が全く発生しなかった。

△：微小な断裁傷が発生した。

×：はっきりした断裁傷が発生した。

【0063】実施例2～7

実施例1で保護層のコロイダルシリカとポリビニルアルコールの質量比、塗布量を表1のように代えた以外は実施例1と同様にして実施例2～7のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0064】実施例8

実施例1でインク受容層を下記組成とし、アルミナを固形で33g/m<sup>2</sup>になるように塗布した以外は実施例1と同様にして実施例8のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

【0065】

15

ポリビニルアルコール

(ケン化度88%、平均重合度3500)

N-メチルチオウレア

両性界面活性剤

(ベタイン系; 日本サーファクタント社製、スワノールAM)

## 【0066】実施例9

実施例1でインク受容層を下記組成の2層とし、下層の気相法シリカを固形で17 g/m<sup>2</sup>、上層のアルミナ水和物を固形で8 g/m<sup>2</sup>、保護層を固形分で3 g/m<sup>2</sup>となる\*

&lt;インク受容層下層塗布液&gt;

気相法シリカ

(平均一次粒径15nm)

ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド

ほう酸

ポリビニルアルコール

(ケン化度88%、平均重合度3500)

両性界面活性剤

(ベタイン系; 日本サーファクタント社製、スワノールAM)

## 【0068】

&lt;インク受容層上層塗布液&gt;

アルミナ水和物

(平均一次粒径14nm、アスペクト比5の平板状粒子)

硝酸

カチオン性ポリマー媒染剤

(里田化工社製、ジェットフィックス30)

ほう酸

ポリビニルアルコール

(ケン化度88%、平均重合度3500)

両性界面活性剤

(ベタイン系; 日本サーファクタント社製、スワノールAM)

## 【0069】実施例10

実施例9で2層のインク受容層をスライドビード塗布装置で同時塗布した後、5秒後にカーテンコーターで保護層を塗布し、15℃で30秒間、40℃で2分間乾燥した以外は実施例9と同様にして実施例10のインクジェット用記録材料を作成した。評価結果を表2に示す。

## 【0070】実施例11

実施例1でインク受容層を塗布、乾燥した後で保護層を塗布、乾燥した以外は実施例1と同様にして実施例11のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

## 【0071】実施例12

実施例1で樹脂被覆紙支持体のインク受容層を設ける面のポリオレフィン樹脂層を設けなかった以外は実施例1と同様にして実施例12のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

## 【0072】比較例1

実施例1で保護層を設けなかった以外は実施例1と同様にして比較例1のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

16

15部

4部

0.3部

\*ように3層を同時塗布した以外は実施例1と同様にして実施例9のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

## 【0067】

100部

2部

3部

15部

0.3部

100部

1部

4部

0.5部

15部

0.5部

## 【0073】比較例2

実施例1で保護層のコロイダルシリカを抜いてポリビニルアルコール単独で固形分0.2 g/m<sup>2</sup>塗布した以外は実施例1と同様にして比較例2のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

## 【0074】比較例3

実施例1で保護層のコロイダルシリカBを抜いてコロイダルシリカA100部とした以外は実施例1と同様にして比較例3のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

## 【0075】比較例4

実施例1で保護層のコロイダルシリカAを抜いてコロイダルシリカB100部とした以外は実施例1と同様にして比較例4のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

## 【0076】比較例5

実施例12で保護層を設けなかった以外は同様に比較例5のインクジェット用記録材料を得た。実施例1と同様に評価した結果を表2に示す。

## 【0077】比較例6

実施例1で保護層として下記の配合に代え、塗布量を6  
g/m<sup>2</sup>にした以外は実施例1と同様にして比較例6のイ\*

\*インクジェット用記録材料を得た。評価結果を表2に示す。

## &lt;保護層塗布液&gt;

コロイダルシリカ	60部
(日産化学社製、スノーテックス40、平均一次粒径14nm)	
コロイダルシリカ	40部
(日産化学社製、スノーテックスOL-40、平均一次粒径45nm)	
ポリビニルアルコール	5部
(ケン化度88%、平均重合度3500)	
界面活性剤	0.3部

## 【0078】

【表1】

	保護層				Y
	コロイダルシリカA	コロイダルシリカB	その他	X	
実施例1	60	40		5/100	3
実施例2	80	20		5/100	3
実施例3	96	4		5/100	3
実施例4	20	80		5/100	3
実施例5	60	40		5/100	0.5
実施例6	60	40		2/100	3
実施例7	60	40		2/100	6
実施例8	60	40		5/100	3
実施例9	60	40		5/100	3
実施例10	60	40		5/100	3
実施例11	60	40		5/100	3
実施例12	60	40		5/100	3
比較例1	—	—		—	0
比較例2	—	—		100/0	0.5
比較例3	100	0		5/100	3
比較例4	0	100		5/100	3
比較例5	—	—		—	0
比較例6	40	0	60	5/100	6

(注) 表中のXは保護層の親水性バインダー／コロイダルシリカの固形分質量比。

表中のYは保護層の塗布量で単位はg/m<sup>2</sup>。

## 【0079】

40 【表2】

	白紙部光沢性	インク吸収性	耐傷性	キリヤン断裁傷性
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	△	△	△
実施例4	△	○	○	○
実施例5	△	○	△	△
実施例6	○	○	△	△
実施例7	○	△	○	○



19				20
実施例8	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
実施例11	△	△	○	○
実施例12	△	○	○	○
比較例1	△	○	×	×
比較例2	○	×	○	△
比較例3	○	×	△	△
比較例4	×	○	○	○
比較例5	×	○	×	×
比較例6	○	×	○	○

【0080】上記結果から明らかなように、本発明の実施例1～12のインクジェット用記録材料は優れた光沢度を有し、良好なインク吸収性、耐傷性、およびギロチン断裁端傷性を有する。比較例1は実施例1で保護層のない場合であり、耐傷性、およびギロチン断裁端傷性が大きく劣る。比較例2は実施例1で保護層のコロイダルシリカを抜き、ポリビニルアルコール単独の場合であり、インク吸収性が大きく劣った。比較例3は実施例1で粒径の小さいコロイダルシリカ100部とした場合であるが、インク吸収性が大きく劣った。比較例4は実施例1で粒径の大きいコロイダルシリカ100部とした場合であるが、白紙部光沢性が大きく劣った。比較例5は実施例11で保護層のない場合であり、白紙部光沢性、耐傷性、およびギロチン断裁端傷性が大きく劣った。比

較例6は実施例1で一次粒径15nmのコロイダルシリカ含有の保護層を6g/m<sup>2</sup>塗布した場合であり、白紙部光沢性、耐傷性は良好であるが、インク吸収性が悪化した。尚、インク吸収性は実施例12が最も良好であった。白紙部光沢性は実施例7、10が実施例1のレベルよりもやや低下したが良好であった。耐傷性は実施例3、6が実施例1のレベルよりもやや低下した。ギロチン断裁端傷性は実施例3、6が実施例1のレベルよりもやや低下した。

#### 【0081】

【発明の効果】本発明により、高い白紙部光沢性を有し、インク吸収性、ギロチン断裁端傷性、および耐傷性が良好なインクジェット用記録材料が得られた。